

明細書

高耐久性ばねおよびその塗装方法

技術分野

本発明は、耐食性、耐チップング性に優れた高耐久性ばね、およびその塗装方法に関する。

背景技術

自動車、鉄道車両等には、種々の懸架用ばねが使用されている。これら懸架用ばねの多くは鋼製であり、その表面には、通常、耐食性を付与するための塗装が施されている。自動車等の走行時には、車輪で跳ね上げられた小石や砂利が懸架用ばねに衝突し、その衝撃により塗膜が剥離する、いわゆるチップングが発生する。チップングによりばねの素地が露出すると、錆が発生してしまう。したがって、懸架用ばねの塗装には、耐食性に加え、高い耐チップング性が要求される。

一方、自動車ボデーには、耐食性、耐チップング性、ボデーの見栄え等を考慮して、複数層からなる塗装が施されている。しかし、自動車ボデーと懸架用ばねとでは、素地の成分、強度等が異なる。また、懸架用ばねには、変形に伴う大きな歪みが生じる。そのため、懸架用ばねには、耐食性、耐チップング性を有する特有の塗装が必要となる。

このような観点から、例えば、米国特許 5 9 8 1 0 8 6 号明細書には、所定の割合で亜鉛を含む熱硬化エポキシからなる第一層と、エチレンアクリルのコポリマーからなる第二層と、の二層の塗装を施すことにより、高張力鋼に耐食性、耐チップング性を付与する技術が開示されている。

しかしながら、米国特許 5 9 8 1 0 8 6 号明細書に開示された塗装方法では、十分な耐食性、耐チップング性を得ることはできない。したがって、懸架用ばねの塗装においては、両特性のさらなる向上が望まれる。

発明の開示

本発明は、このような実状を鑑みてなされたものであり、耐食性、耐チップング性に優れた高耐久性ばねを提供することを課題とする。また、そのようなばねを実現するための塗装方法を提供することを課題とする。

すなわち、本発明の高耐久性ばねは、亜鉛を75wt%以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料から形成されたアンダーコート層と、該アンダーコート層の上に積層され、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料から形成されたトップコート層と、からなる二層の塗装が施されたことを特徴とする。

本発明の高耐久性ばねは、アンダーコート層とトップコート層との二層の塗膜で被覆されている。そのため、小石や砂利がばねに衝突しても、塗膜が剥離し難く、素地の露出が抑制される。つまり、塗膜の耐チップング性が高いため、ばねの腐食は抑制され、ばねの耐久性は向上する。また、アンダーコート層はエポキシ樹脂系粉体塗料から形成され、トップコート層はエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料から形成される。両層に同種の樹脂が含まれているため、両層間の密着性は高い。よって、ばね特有の大きな歪みが生じても、両層は剥離し難く、ばねの変形に対する追従性に優れる。さらに、アンダーコート層における亜鉛の含有割合は、75wt%以上と高い。そのため、亜鉛による防錆効果が高い。よって、本発明の高耐久性ばねは、耐食性に優れる。

また、本発明の高耐久性ばねの塗装方法は、ばねの表面に、亜鉛を75wt%以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料を付着させるアンダーコート工程と、前記エポキシ樹脂系粉体塗料からなるアンダーコート膜の上に、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させるトップコート工程と、前記アンダーコート膜および付着した前記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を焼付ける焼付け工程と、を含むことを特徴とする。

本発明の塗装方法によれば、上記本発明の高耐久性ばねを簡便に製造することができる。すなわち、本発明の塗装方法では、アンダーコート工程にて、アンダーコート層を形成するエポキシ樹脂系粉体塗料を付着させ、トップコート工程にて、トップコート層を形成するエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させる。各々の工程で付着された塗料は、加熱されることにより熔融、硬化して各々の層を形成する。

本発明の塗装方法は、トップコート工程の後に焼付け工程を含む。しかし、塗料の硬化条件は、何ら限定されるものではない。つまり、アンダーコート工程の後と、トップコート工程の後とのそれぞれで、付着した塗料を加熱し、硬化させる態様（２コート２ベーク）や、トップコート工程の後のみで、付着した塗料を加熱し、硬化させる態様（２コート１ベーク）等、硬化条件を適宜選択することができる。したがって、本塗装方法のトップコート工程、焼付け工程の各々における「アンダーコート膜」は、アンダーコート工程後の加熱の有無や加熱の程度により、種々の状態をとり得る。すなわち、後に詳しく説明するが、「アンダーコート膜」の態様は、エポキシ樹脂系粉体塗料が付着したままの状態、エポキシ樹脂系粉体塗料が硬化途中の状態、エポキシ樹脂系粉体塗料が硬化した状態のいずれであってもよい。

また、本発明の塗装方法では、溶剤を含まない粉体塗料を使用する。よって、溶剤の揮発や、溶剤を含む廃水等による環境問題がない。さらに、塗料に有機溶剤を含まないため、塗装作業の際の安全性も高い。

図面の簡単な説明

図１は、塗膜の膜厚と剥離強度との関係を示す図である。

図２は、塗膜の膜厚とせん断強度との関係を示す図である。

図３は、塗膜の単位膜厚当たりの剥離強度およびせん断強度の値を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の高耐久性ばねおよびその塗装方法について詳細に説明する。

〈高耐久性ばね〉

本発明の高耐久性ばねは、亜鉛を 75 wt % 以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料から形成されたアンダーコート層と、該アンダーコート層の上に積層され、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料から形成されたトップコート層と、からなる二層の塗装が施される。

本発明の高耐久性ばねにおいて、塗装が施されるばねの形状は特に限定される

ものではない。例えば、コイルばね、板ばね、トーションバー等の種々の形状のばねを用いることができる。ばねの材質も、金属であれば特に限定されるものではなく、一般にばね用として用いられるばね鋼等が好適である。この場合、ばね鋼等を熱間または冷間成形した後、ショットピーニング等を施して表面粗さを調整しておくといよい。

また、塗装が施されるばねの表面には、リン酸亜鉛、リン酸鉄等のリン酸塩の皮膜が予め形成されていることが望ましい。リン酸塩皮膜の上に二層の塗膜が形成される場合には、耐食性および塗膜の密着性がより向上する。この場合、リン酸塩皮膜は、塗装が施されるばねの表面積を100%としたときの80%以上を覆っていると効果的である。特に、リン酸塩がリン酸亜鉛の場合には、耐食性がより向上する。

形成されるリン酸塩皮膜の皮膜重量は、特に限定されるものではない。一般に、リン酸塩皮膜による耐食性の付与には、 $1.8 \sim 2.3 \text{ g/m}^2$ 程度の皮膜重量が必要とされている。一方、皮膜重量が小さい程、塗膜の密着性は高くなる。本発明の高耐久性ばねでは、形成される二層の塗膜により、十分な耐食性が得られる。そのため、リン酸塩皮膜を形成する場合には、密着性を考慮して、皮膜重量を 2.2 g/m^2 以下とするとよい。皮膜重量は、形成された皮膜の重量を測定して求める他、スプレー法により皮膜を形成した場合には、スプレーガンの吐出量から換算して求めればよい。

例えば、リン酸塩皮膜におけるリン酸亜鉛の結晶は、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (斜方晶) と、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (単斜晶) とからなる。このようなリン酸塩の結晶の形状や大きさも、耐食性および塗膜の密着性に影響を与える。耐食性および塗膜の密着性をより向上させるためには、リン酸塩の結晶形状は球形に近い方が望ましく、結晶の平均径は $3 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。ここで、リン酸塩の結晶の平均径は、リン酸塩皮膜を走査型電子顕微鏡 (SEM) 等で観察して測定すればよい。本明細書では、SEMで観察された個々の結晶における長軸径の平均値を、平均径として採用する。

以上まとめると、本発明の高耐久性ばねでは、アンダーコート層の下にリン酸塩皮膜が形成されており、該リン酸塩皮膜の皮膜重量は 2.2 g/m^2 以下であり、

リン酸塩の結晶の平均径は $3\ \mu\text{m}$ 以下である態様が望ましい。

本発明の高耐久性ばねにおけるアンダーコート層は、亜鉛とエポキシ樹脂とを含むエポキシ樹脂系粉体塗料から形成される。エポキシ樹脂系粉体塗料における亜鉛の含有割合は、塗料全体の重量を $100\text{wt}\%$ とした場合の $75\text{wt}\%$ 以上とする。

使用するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、結晶性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの一種を単独で用いてもよく、また、二種以上を混合して用いてもよい。エポキシ樹脂系粉体塗料では、エポキシ樹脂のエポキシ当量を 500 以上 2500 以下とすることが望ましい。エポキシ当量が 500 未満では、エポキシ樹脂は液状であり、本エポキシ樹脂系粉体塗料の調製に適さないからである。一方、エポキシ当量が 2500 を超えると、熔融粘度が高くなるため、本エポキシ樹脂系粉体塗料の調製に適さない。

エポキシ樹脂系粉体塗料は、上記エポキシ樹脂、亜鉛の他に、塗膜形成成分として通常の粉体塗料に使用される硬化剤を含む。硬化剤としては、例えば、芳香族アミン、酸無水物、ジシアングジアミド、有機酸ジヒドラジドの誘導体、フェノール樹脂等が挙げられる。

さらに、エポキシ樹脂系粉体塗料は、熱によって解離するブロックイソシアネートを含むことが望ましい。ブロックイソシアネートの含有割合は、塗料全体の重量を $100\text{wt}\%$ とした場合の $0.2\text{wt}\%$ 以上 $5\text{wt}\%$ 以下とすることが望ましい。

ブロックイソシアネートを構成するポリイソシアネート化合物としては、代表的なものとして、例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI) 等のジイソシアネート、さらにこれらのジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレート、ポリオールで変性されたポリイソシアネートが挙げられる。特に、耐候性や耐ブロッキング性を考慮すると、イソホロンジイソシアネート誘導体が好適である。

ブロック剤としては、フェノール、クレゾール等の各種フェノール類をはじめ、

カプロラクタム類、オキシム類、アセチルアセトン、または脂肪族アルコール類等が挙げられる。解離温度や保存性を考慮すると、 ϵ -カプロラクタム、メチルエチルケトオキシム、アセチルアセトンが好適である。なかでも、 ϵ -カプロラクタムが好適である。

上記以外にも、エポキシ樹脂系粉体塗料は、必要に応じて種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、塗料の表面張力を調整するための表面調整剤、樹脂の酸化防止剤、帯電抑制剤、難燃剤等が挙げられる。

本発明の高耐久性ばねにおけるアンダーコート層の厚さは、特に限定されるものではない。但し、十分な耐食性を付与するという観点から、アンダーコート層の厚さは50 μ m以上であることが望ましい。60 μ m以上であるとより好適である。なお、アンダーコート層の形成方法は、以下の塗装方法の説明において述べる。

本発明の高耐久性ばねにおけるトップコート層は、エポキシ樹脂とポリエステル樹脂とを含むエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料から形成される。本塗料中のエポキシ樹脂には、上記列挙したエポキシ樹脂のうち、一種あるいは二種以上を適宜用いればよい。この場合、アンダーコート層を形成するエポキシ樹脂と同じ種類の樹脂を用いてもよく、また、異なる種類の樹脂を用いてもよい。本塗料では、エポキシ当量が500以上2000以下のエポキシ樹脂を用いることが望ましい。エポキシ当量が500未満の場合には、粉体塗料のブロッキング、塗膜の柔軟性低下等の問題を生じるおそれがある。また、エポキシ当量が2000を超える場合には、粉体塗料の熔融流動性が低下し、塗膜の仕上がり不良、塗膜の耐湿性および耐熱性の低下等の問題を生じるおそれがある。

本塗料中のポリエステル樹脂としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール等のアルコールと、テレフタル酸、マレイン酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸等のカルボン酸と、をエステル交換および重縮合反応させた樹脂が挙げられる。それら樹脂の一種を単独で用いてもよく、また、二種以上を混合して用いてもよい。

エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、エポキシ樹脂とポリエステル樹脂と

の反応で硬化する。つまり、エポキシ樹脂が主樹脂であり、ポリエステル樹脂が硬化剤の役割を果たす。エポキシ樹脂とポリエステル樹脂との配合割合は、特に限定されるものではないが、例えば、当量比で1 : 1とすることが望ましい。

また、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、着色顔料、体質顔料等の種々の顔料を含むことが望ましい。例えば、着色顔料として、カーボンブラック、二酸化チタン、ベンガラ、黄土等の無機系顔料、キナクリドンレッド、フタロシアニンプルー、ベンジジンエロー等の有機系顔料が挙げられる。また、体質顔料として、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、硫酸バリウム等が挙げられる。特に、体質顔料は、塗膜の機械的性質に影響を与えるため重要となる。例えば、体質顔料を構成する粒子の粒子径が小さいと、塗膜の屈曲性等の機械的性質が向上し、その結果、耐チップング性が向上する。例えば、体質顔料として炭酸カルシウムを用いた場合には、その平均粒子径を0.5 μm 程度とすることが望ましい。また、鱗片状、不定形状、針状といった粒子形状によっても、塗膜の耐衝撃性等が変化する。耐チップング性を向上させるという観点から、針状あるいは不定形状の体質顔料を使用することが望ましい。

顔料の含有割合は、特に限定されるものではないが、例えば、隠蔽性の観点から、塗料全体の重量を100 wt %とした場合の2 wt %以上とすることが望ましい。一方、顔料の分散性を考慮すれば、塗料全体の重量を100 wt %とした場合の60 wt %以下とすることが望ましい。

上記以外にも、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、必要に応じて種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電抑制剤、難燃剤等が挙げられる。

本発明の高耐久性ばねにおけるトップコート層の厚さは、特に限定されるものではない。但し、耐チップング性を向上させるという観点から、トップコート層の厚さは200 μm 以上であることが望ましい。400 μm 以上であるとより好適である。一方、ばねの変形に対する追従性を考慮すれば、トップコート層の厚さを1200 μm 以下とすることが望ましい。なお、トップコート層の形成方法は、以下の塗装方法の説明において述べる。

〈高耐久性ばねの塗装方法〉

本発明の高耐久性ばねの塗装方法は、アンダーコート工程と、トップコート工程と、焼付け工程とを含む。以下、各工程について順に説明する。

(1) アンダーコート工程

本工程は、ばねの表面に、亜鉛を75wt%以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料を付着させる工程である。被塗物となるばねの形状、材質等は、特に限定されるものではなく、上記本発明の高耐久性ばねに準ずる。また、「ばねの表面」は、ばねの素地表面の他、ばねの素地表面にリン酸亜鉛、リン酸鉄等のリン酸塩の皮膜が形成されている場合には、そのリン酸塩皮膜表面を意味する。耐食性および塗膜の密着性をより向上させるには、予めリン酸塩皮膜が形成されている態様が望ましい。この場合、本発明の塗装方法を、本工程の前に、ばねの素地表面に予めリン酸塩皮膜を形成する前処理工程を含んで構成すればよい。

前処理工程におけるリン酸塩皮膜の形成は、既に公知の方法に従えばよい。例えば、リン酸塩の溶液槽にばねを浸漬する浸漬法、リン酸塩の溶液をスプレーガン等でばねに吹き付けるスプレー法等によればよい。また、形成されるリン酸塩皮膜の皮膜重量、リン酸塩の種類および結晶形状等については、上記本発明の高耐久性ばねに準ずる。

使用するエポキシ樹脂系粉体塗料については、上記本発明の高耐久性ばねにて説明した通りである。すなわち、エポキシ樹脂系粉体塗料は、75wt%以上の亜鉛とエポキシ樹脂とを含む他、所定の硬化剤およびブロックイソシアネートから選ばれる一種以上を含む態様が望ましい。本工程では、エポキシ樹脂系粉体塗料を、粉体塗装に用いる通常の方法、例えば、静電塗装法、静電流動浸漬法、流動浸漬法等によりばねの表面に付着させればよい。

(2) トップコート工程

本工程は、エポキシ樹脂系粉体塗料からなるアンダーコート膜の上に、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させる工程である。本工程にてエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させる「アンダーコート膜」は、上述したように、アンダーコート工程後の加熱の有無や加熱の程度により、種々の状態をとり得る。すなわち、アンダーコート工程と本工程との間に、付着したエポキシ樹脂系粉体塗料を加熱し、硬化を完了させる工程を含む場合（2コート2ベーク）に

は、「アンダーコート膜」はエポキシ樹脂系粉体塗料が硬化した塗膜となる。また、アンダーコート工程と本工程との間に、付着したエポキシ樹脂系粉体塗料を比較的低温にて加熱し、硬化を進行させる中間加熱工程を含む場合（２コート１．５ベーク）には、「アンダーコート膜」はエポキシ樹脂系粉体塗料の硬化途中の膜（半硬化状態の膜）となる。一方、アンダーコート工程の後、加熱する工程を経ずに本工程を行う場合（２コート１ベーク）には、「アンダーコート膜」は、エポキシ樹脂系粉体塗料が付着したままの状態の膜となる。

使用するエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料については、上記本発明の高耐久性ばねにて説明した通りである。すなわち、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、エポキシ樹脂およびポリエステル樹脂の他、所定の顔料を含む態様が望ましい。本工程では、アンダーコート工程と同様、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を、静電塗装法、静電流動浸漬法、流動浸漬法等によりアンダーコート膜の上に付着させればよい。

（３）焼付け工程

本工程は、アンダーコート膜および付着した前記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を焼付ける工程である。本工程における「アンダーコート膜」も、上記トップコート工程にて述べたように、種々の状態をとり得る。本工程を経ることにより、アンダーコート層およびトップコート層が形成される。

焼付けの温度は、特に限定されるものではないが、１６０℃以上２２０℃以下とすればよい。焼付け時間は２０分程度とすればよい。また、焼付けは、通常使用される電気炉、山型炉等で行えばよい。

塗膜の密着性をより向上させるという観点から、本塗装方法を、アンダーコート工程の前に、ばねを７０℃以上１８０℃以下に予熱する予熱工程と、アンダーコート工程とトップコート工程との間に、付着したエポキシ樹脂系粉体塗料を９０℃以上１８０℃以下の温度で加熱する中間加熱工程と、を含み、焼付け工程を、１６０℃以上２２０℃以下の温度で行う態様（２コート１．５ベーク）で実施することができる。

本態様では、予熱したばねの表面に、エポキシ樹脂系粉体塗料を付着させた後、加熱あるいは余熱を利用して、エポキシ樹脂系粉体塗料の硬化をある程度進行さ

せる。次いで、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させ、焼付ける。つまり、焼付け工程で二種類の塗料を一度に硬化させるのではなく、予めエポキシ樹脂系粉体塗料の硬化をある程度進行させておき、最後に焼付けを行う。これにより、形成されるアンダーコート層およびトップコート層が厚い場合にも、十分な層間密着性を得ることができる。なお、アンダーコート工程の前に、上述した前処理工程を行う場合は、前処理工程の後で予熱工程を行えばよい。

本塗装方法により形成されるアンダーコート層およびトップコート層の厚さは、特に限定されるものではない。上述したように、十分な耐食性を付与するという観点から、アンダーコート層の厚さを $50\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。また、耐チップング性をより向上させるには、トップコート層の厚さを $200\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。

以上まとめると、本発明の塗装方法では、ばねの素地表面に予めリン酸塩皮膜を形成する前処理工程と、リン酸塩皮膜が形成されたばねを 70°C 以上 180°C 以下に予熱する予熱工程と、該ばねの表面に、亜鉛を $75\text{wt}\%$ 以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料を付着させるアンダーコート工程と、付着したエポキシ樹脂系粉体塗料を 90°C 以上 180°C 以下の温度で加熱する中間加熱工程と、エポキシ樹脂系粉体塗料からなるアンダーコート膜の上に、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させるトップコート工程と、該アンダーコート膜および付着したエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を、 160°C 以上 220°C 以下の温度で焼付ける焼付け工程と、を含む態様が好適である。

以上、本発明の高耐久性ばねおよびその塗装方法の実施形態を説明した。しかし、本発明の高耐久性ばねおよびその塗装方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

〈実験例〉

塗装における種々の条件を変更し、コイルばねを塗装した。得られたコイルばねについて種々の試験を行い、耐食性等を評価した。以下、順に説明する。

(1) 前処理におけるリン酸塩の種類、および硬化条件の違いによる耐食性へ

の影響

予め異なるリン酸塩皮膜が形成された二種類のコイルばねの表面に、それぞれアンダーコート層とトップコート層とからなる二層の塗装を施した。まず、SUP7製のコイルばね（線径 ϕ 13.9 mm、巻き径 ϕ 136 mm、荷重1.0～2.9（kN））の素地表面に、スプレー法によりリン酸鉄皮膜を形成した。また、同コイルばねの素地表面に、同法によりリン酸亜鉛皮膜を形成した。両リン酸塩皮膜の皮膜重量は約 2.2 g/m^2 、リン酸塩の結晶の平均径は約 $3 \mu\text{m}$ であった。

次に、両コイルばねを塗装ラインに設置し、それぞれ 80°C に加熱した。その後、コロナ帯電塗装ガンを用い、各コイルばねの表面にエポキシ樹脂系粉体塗料を付着させた。エポキシ樹脂系粉体塗料は、エポキシ樹脂の「エピコート（登録商標）1002」（ジャパンエポキシレジン株式会社製）、亜鉛、硬化剤の「ARADUR（登録商標）2844」（VANTICO社製）、ブロックイソシアネートの「ベスタゴン（登録商標）B1530」（デグサ社製）を主成分とする。エポキシ樹脂系粉体塗料における各材料の含有割合は、以下の通りである。亜鉛：80 wt%、硬化剤：0.8 wt%、ブロックイソシアネート：1.0 wt%。また、「エピコート1002」のエポキシ当量は約650であった。その後、エポキシ樹脂系粉体塗料が付着した各コイルばねを、 115°C にて15分間加熱した。

次に、各コイルばねを一旦常温まで冷却し、エポキシ樹脂系粉体塗料からなるアンダーコート膜の上に、コロナ帯電塗装ガンを用いてエポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させた。エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、エポキシ樹脂の「エピコート1003」（ジャパンエポキシレジン株式会社製）、ポリエステル樹脂の「ユピカコートGV-250」（日本ユピカ株式会社製）、カーボンブラック、炭酸カルシウム（商品名「サンライト」（平均粒子径： $0.51 \mu\text{m}$ ）、竹原化学工業株式会社製）を主成分とする。エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料における各材料の含有割合は、以下の通りである。エポキシ樹脂：33 wt%、ポリエステル樹脂：33 wt%、カーボンブラック：1.5 wt%、炭酸カルシウム：26 wt%。また、「エピコート1003」のエポキシ当量は約

720であった。その後、両コイルばねを、185℃にて20分間焼付けた。本塗装方法を、硬化条件により、以下2コート1.5ベーク法(2C1.5B)と称す。

一方、エポキシ樹脂系粉体塗料を付着させた後、加熱を行わず、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させた以外は、上記同様にして、二種類のコイルばねの表面に二層の塗装を施した。この塗装方法を、以下2コート1ベーク法(2C1B)と称す。なお、いずれの塗装方法においても、形成されたアンダーコート層の厚さは、60μmであった。また、トップコート層の厚さは、240μmであった。

塗装された各コイルばねについて、耐食性試験を行った。耐食性試験の方法は以下の通りである。まず、各コイルばねに、35℃下で塩水(NaCl濃度5%)を21時間噴霧した。次いで、大気中に3時間放置して自然乾燥した。この塩水噴霧→自然乾燥のサイクルを合計5サイクル行った。その後、常温および-10℃の低温の二種類の条件下で、3000回加振した。耐食性の評価は、式
$$\left[(\text{キズの個数} - \text{赤錆の個数}) / \text{キズの個数} \times 100 \right]$$
から計算された値で評価した。値が大きいほど、赤錆の発生数が少なく、耐食性が高いことを示す。評価結果を表1に示す。なお、表1には、アンダーコート層がなく、トップコート層のみの一層の塗装が施されたコイルばねの結果をも併せて示す。

【表1】

表1に示すように、二層の塗装では、一層の塗装の場合と比較して、塗装方法および試験温度に関わらず、いずれも耐食性が高い。特に、リン酸亜鉛皮膜が形成されたコイルばねでは、耐食性が高くなった。なお、リン酸亜鉛皮膜が形成されたコイルばねでは、塗装方法による耐食性の違いは、ほとんどなかった。一方、リン酸鉄皮膜の場合には、2コート1ベーク法の方が若干耐食性が高くなった。

(2) アンダーコート層における亜鉛の含有割合の違いによる耐食性への影響

アンダーコート層を形成するエポキシ樹脂系粉体塗料における亜鉛の含有割合を変えて、コイルばねに二層の塗装を施した。コイルばねの表面には、予めリン酸亜鉛皮膜が形成されており、塗装方法は、上記(1)の2コート1.5ベーク法とした。

塗装されたコイルばねについて、耐食性試験を行った。耐食性試験は、J I S Z 2371に従い、コイルばねに形成された塗膜表面をクロスカットし、塩水を2000時間噴霧する塩水噴霧試験とした。結果を表2に示す。

【表2】

表2に示すように、亜鉛の含有割合が64wt%以下では、赤錆が発生した。しかし、亜鉛の含有割合が75wt%およびそれ以上では、赤錆は発生しなかった。これより、十分な耐食性を得るためには、アンダーコート層における亜鉛の含有割合を75wt%以上とする必要があることが確認された。

(3) アンダーコート層の厚さの違いによる耐食性への影響

アンダーコート層の厚さを変えて、コイルばねに二層の塗装を施した。コイルばねの表面には、予めリン酸亜鉛皮膜が形成されており、塗装方法は、上記

(1)の2コート1.5ベーク法とした。

塗装されたコイルばねについて、耐食性試験を行った。耐食性試験は、上記同様J I S Z 2371に従い、コイルばねに形成された塗膜表面をクロスカットし、塩水を2000時間噴霧する塩水噴霧試験とした。結果を表3に示す。

【表3】

表3に示すように、アンダーコート層の厚さが40 μ m以上あれば、外観に変わりはない。しかし、40 μ mでは、クロスカット部分に赤錆が発生し、0~2mm程度の剥離が見られた。また、20 μ mでは、外観において点錆が観察され、クロスカット部分には赤錆が発生し、2mm程度の剥離が見られた。これより、アンダーコート層の厚さは50 μ m以上が望ましいことがわかる。

(4) トップコート層を構成する樹脂成分の違いによる耐摩耗性への影響

上記(1)の2コート1.5ベーク法（前処理：リン酸亜鉛皮膜）と同様にし、コイルばねの塗装を行った。本塗装では、アンダーコート層の厚さは79 μ m、トップコート層の厚さは400 μ mであった。塗装されたコイルばねから一部を切り出して、実施例1のばねとした。

一方、同2コート1.5ベーク法による塗装において、トップコート層の形成に使用した塗料と、各層の厚さとを変更して、コイルばねに二層の塗装を施した。すなわち、上記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料に代え、エチレンアクリル

のコポリマーを樹脂成分とする塗料を使用した。また、アンダーコート層の厚さは $70\mu\text{m}$ 、トップコート層の厚さは $380\mu\text{m}$ とした。塗装されたコイルばねから一部を切り出して、比較例1のばねとした。

上記実施例1および比較例1のばねに対し、ヘイドン摩擦摩耗試験機（新東科学株式会社製）による耐摩耗性試験を行った。まず、両ばねを試験機の台の上に設置し、その上に円筒状のピン（ $\phi 2.2\text{mm}$ ）を設置した。ピンの表面粗さ（ R_a ）は $0.45\mu\text{m}$ 、ばねとの接触面積は 3.80mm^2 であった。ピンの上から 500g の荷重を加えながら、両ばねが設置された台を、フルバンプ時にコイルが広がる方向にストロークさせた。ストローク速度は $600\text{mm}/\text{分}$ 、ストローク幅は 12mm とした。そして、各ばねにおける試験前の塗膜厚と試験後の塗膜厚との差から摩耗量を求めた。耐摩耗性試験の結果を表4に示す。

【表4】

表4に示すように、比較例1のばねでは、ストローク回数25,000回で摩耗量が $180\mu\text{m}$ であったのに対し、実施例1のばねでは、ストローク回数が二倍の50,000回となっても、摩耗量は比較例1のばねの半分の $90\mu\text{m}$ であった。これより、実施例1のばねは、耐摩耗性に優れることが確認された。

（5）SAICAS装置による耐チップング性評価

上記（1）の2コート1.5ベーク法（前処理：リン酸亜鉛皮膜）と同様にし、コイルばねの塗装を行った。本塗装は、各層の厚さを変えて二種類行った。一つは、アンダーコート層の厚さ $72\mu\text{m}$ 、トップコート層の厚さ $358\mu\text{m}$ とした。もう一つは、アンダーコート層の厚さ $85\mu\text{m}$ 、トップコート層の厚さ $552\mu\text{m}$ とした。塗装された各コイルばねから一部を切り出して、それぞれ後述の試験に供した（実施例2、3）。

一方、同2コート1.5ベーク法による塗装において、トップコート層の形成に使用した塗料を変更して、コイルばねの塗装を行った。すなわち、上記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料に代え、エチレンアクリルのコポリマーを樹脂成分とする塗料を使用した。本塗装も、各層の厚さを変えて二種類行った。一つは、アンダーコート層の厚さ $70\mu\text{m}$ 、トップコート層の厚さ $400\mu\text{m}$ とした。もう一つは、アンダーコート層の厚さ $30\mu\text{m}$ 、トップコート層の厚さ $470\mu\text{m}$

とした。塗装された各コイルばねから一部を切り出して、後述の試験に供した（比較例 2、3）。

上記四種類の試料について、SAICAS 装置（「SAICAS BN-1」ダイプラ・ウィンテス株式会社製）を用いた切削試験を行い、塗膜の剥離強度およびせん断強度を測定した。塗膜の剥離強度およびせん断強度が高いほど、耐チップング性が高いと考えられる。その結果を図 1～3 に示す。図 1 は、膜厚と剥離強度との関係を示す。図 2 は、膜厚とせん断強度との関係を示す。図 3 は、実施例 2 および比較例 2 における、単位膜厚当たりの剥離強度およびせん断強度の値を示す。

図 1 に示すように、実施例 2、3 では、比較例 2、3 と比較して塗膜の剥離強度が高かった。つまり、実施例 2、3 では、塗膜の密着性が高いことがわかる。また、図 2 に示すように、実施例 2、3 では、比較例 2、3 と比較して塗膜のせん断強度が高かった。つまり、実施例 2、3 では、塗膜の強度が大きいことがわかる。さらに、図 3 より、単位膜厚当たりの剥離強度、せん断強度は、いずれも実施例 2 の方が高いことがわかる。以上より、本発明の塗装方法により塗装された塗膜は、密着性および強度が高く、耐チップング性に優れることが確認された。

産業上の利用の可能性

本発明の高耐食性ばねは、自動車、鉄道車両等に有用であり、特に、自動車の懸架用ばねに好適である。

【表 1】

前処理	リン酸鉄皮膜			リン酸亜鉛皮膜		
	2C1B	2C1.5B	トップコート層のみ	2C1B	2C1.5B	トップコート層のみ
塗装方法						
常温	91	88	55	95	97	80
低温 (-10℃)	97	88	78	100	100	77

【表 2】

亜鉛含有割合 (wt%)	32	48	64	75	80	96
赤錆発生の有無	有り	有り	有り	無し	無し	無し

【表 3】

アンダーコート層厚さ (μm)	20	40	50	60	70	80
外観	点錆	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
クロスカット部の状態	赤錆	赤錆	微赤錆	変化無し	変化無し	変化無し
剥離幅 (mm)	2	0~2	0	0	0	0

【表 4】

	膜厚 (μm)		摩耗量 (μm)	ストローク 回数 (回)
	試験前	試験後		
実施例 1 のばね	479	389	90	50000
比較例 1 のばね	450	270	180	25000

請求の範囲

1. 亜鉛を75wt%以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料から形成されたアンダーコート層と、

該アンダーコート層の上に積層され、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料から形成されたトップコート層と、
からなる二層の塗装が施された高耐久性ばね。

2. 前記アンダーコート層の下には、リン酸塩皮膜が形成されている請求項1に記載の高耐久性ばね。

3. 前記アンダーコート層の厚さは50 μ m以上である請求項1に記載の高耐久性ばね。

4. 前記トップコート層の厚さは200 μ m以上である請求項1に記載の高耐久性ばね。

5. ばねの表面に、亜鉛を75wt%以上含むエポキシ樹脂系粉体塗料を付着させるアンダーコート工程と、

前記エポキシ樹脂系粉体塗料からなるアンダーコート膜の上に、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を付着させるトップコート工程と、

前記アンダーコート膜および付着した前記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料を焼付ける焼付け工程と、
を含む高耐久性ばねの塗装方法。

6. 前記アンダーコート工程と前記トップコート工程との間に、付着した前記エポキシ樹脂系粉体塗料を加熱して半硬化状態の膜とする中間加熱工程を含む請求項5に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

7. 前記アンダーコート工程の前に、前記ばねを70℃以上180℃以下に予熱する予熱工程と、

前記アンダーコート工程と前記トップコート工程との間に、付着した前記エポキシ樹脂系粉体塗料を90℃以上180℃以下の温度で加熱する中間加熱工程と、を含み、

前記焼付け工程を、160℃以上220℃以下の温度で行う請求項5に記

載の高耐久性ばねの塗装方法。

8. 前記アンダーコート工程の前に、前記ばねの素地表面に予めリン酸塩皮膜を形成する前処理工程を含む請求項 5 に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

9. 前記エポキシ樹脂系粉体塗料は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、および結晶性エポキシ樹脂から選ばれる一種以上を含む請求項 5 に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

10. 前記エポキシ樹脂系粉体塗料は、ブロックイソシアネートを含む請求項 5 に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

11. 前記ブロックイソシアネートの含有割合は、前記エポキシ樹脂系粉体塗料全体の重量を 100 wt % とした場合の 0.2 wt % 以上 5 wt % 以下である請求項 10 に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

12. 前記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、および結晶性エポキシ樹脂から選ばれる一種以上と、ポリエステル樹脂と、を含む請求項 5 に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

13. 前記エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は体質顔料を含む請求項 5 に記載の高耐久性ばねの塗装方法。

図1

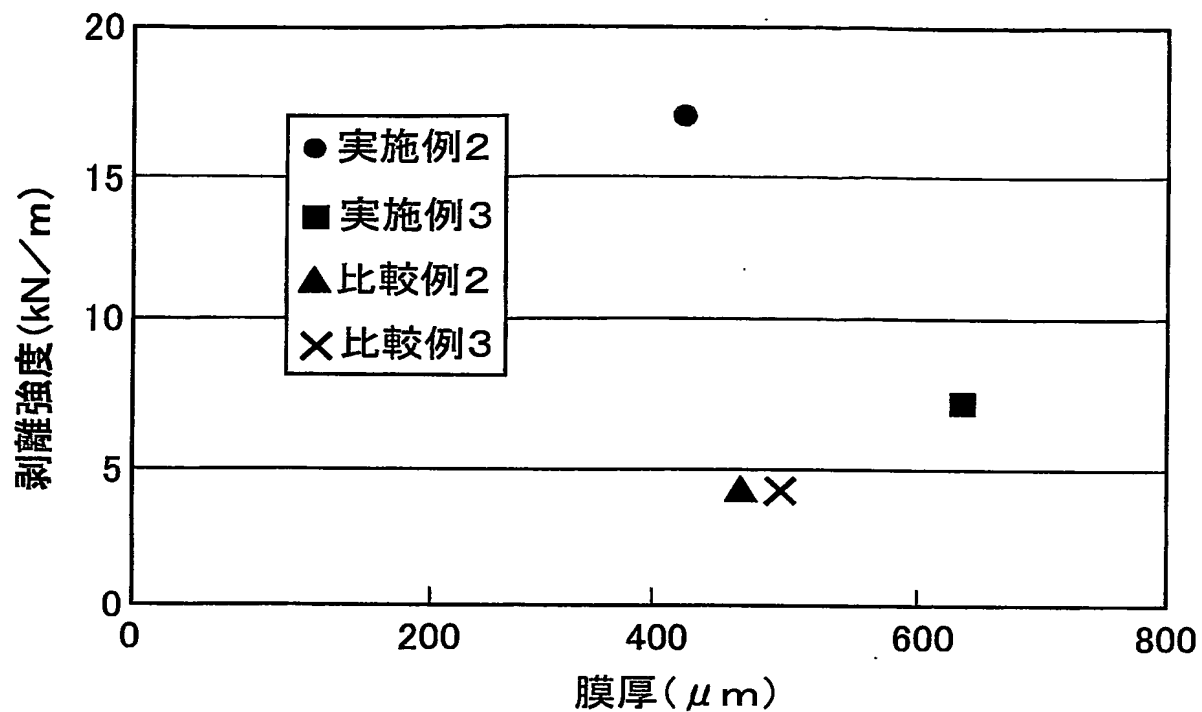


図2

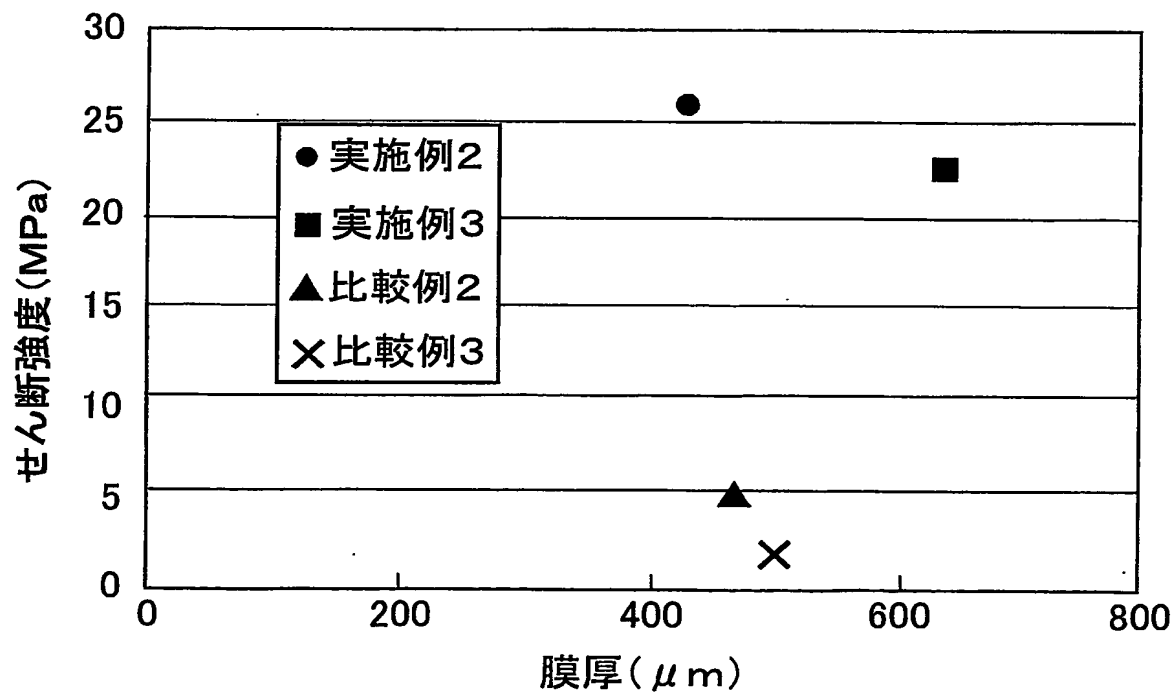
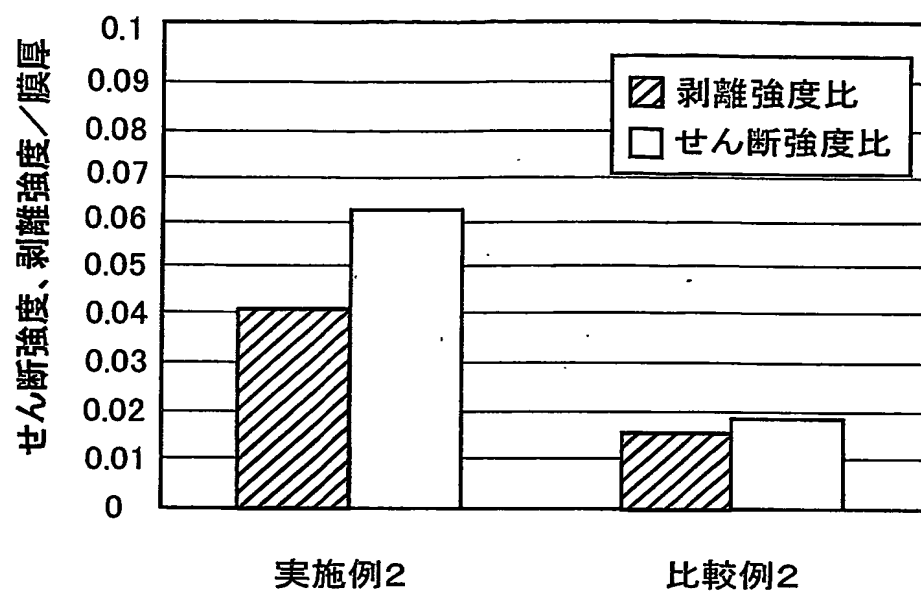


図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16F1/06, B32B15/08, C23C28/00, B05D1/36, B05D7/14, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16F1/06, B32B15/08, C23C28/00, B05D1/36, B05D7/14, B05D7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-188309 A (Chuo Hatsujo Kabushiki Kaisha), 13 July, 1999 (13.07.99), Par. No. [0005]; Fig. 1 (Family: none)	1-13
Y	US 5981086 A (MORTON INTERNATIONAL INC.), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text (Family: none)	1-13
Y	JP 52-9040 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 24 January, 1977 (24.01.77), Page 3, lower left column, line 8 to page 4, upper left column (Family: none)	5-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 March, 2005 (04.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-211083 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 29 July, 2003 (29.07.03), Par. Nos. [0018] to [0025], [0067] to [0068], [0086] to [0090] (Family: none)	5-13
A	JP 11-128833 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), Full text & GB 2328628 A & CA 2246094 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F16F1/06, B32B15/08, C23C28/00, B05D1/36, B05D7/14, B05D7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F16F1/06, B32B15/08, C23C28/00, B05D1/36, B05D7/14, B05D7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-188309 A (中央発條株式会社) 1999. 07. 13, 段落番号【0005】, 第1図 (ファミリーなし)	1-13
Y	US 5981086 A (MORTON INTERNATIONAL INC.) 1999. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 52-9040 A (関西ペイント株式会社) 1977. 01. 24, 第3頁左下欄第8行乃至第4頁左上欄	5-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 03. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤村聖子

3W

9425

電話番号 03-3581-1101 内線 3366

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP 2003-211083 A (大日本塗料株式会社) 2003. 07. 29, 段落番号【0018】乃至【0025】, 【0067】乃至【0068】, 【0086】乃至【0090】 (ファミリーなし)	5-13
A	JP 11-128833 A (日本ペイント株式会社) 1999. 05. 18, 全文 & GB 2328628 A & CA 2246094 A	1-13